

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-323200

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/18		B 0 1 J	23/18 Z
	23/08			23/08 Z
	23/14			23/14 Z
	23/24			23/24 Z
	23/40			23/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-131625	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月30日	(72) 発明者	今中 健博 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72) 発明者	南雲 博 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72) 発明者	田中 俊伯 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシル化触媒、該触媒の製造方法及び該触媒を用いるエステルアルコキシレートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アルキレンオキシサイド付加モル数分布が狭く、未反応原料及び副生物の混入の少ないエステルアルコキシレートを高い反応速度及び高収率にて製造するための触媒、該触媒の製造方法及び該触媒を用いたエステルアルコキシレートの製造法の提供。

【構成】 マグネシウムの酸化物と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属（但し、炭素原子を除く）、第15属（但し、窒素原子を除く）からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物とを含有する、エステル化合物にアルキレンオキシサイドを付加させてエステルアルコキシレートを製造する際に使用する触媒、この触媒の製造方法及びこの触媒を用いたエステルアルコキシレートの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される基を少なくとも1個有する化合物に、炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加させて、一般式(II)で表される基を少なくとも1個有する化合物を製造するにあたり使用される触媒(以下、アルコキシ化触媒と言う)であって、マグネシウムの酸化物(以下、酸化物Aと言う)と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物(以下、酸化物Bと言う)とを、酸化物Aにおけるマグネシウム1原子に対し、酸化物Bにおける金属原子が0.002～0.4原子となる割合で含有するアルコキシ化触媒。



【式中、

R: アルコール又はフェノールより1個の水酸基を除いた残基を示す。

A: 炭素数2～4のアルキレン基を示し、n個のAは同一でも異なっても良い。

n: アルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す。]

【請求項2】 酸化物Bが、アンチモン、亜鉛及びニッケルからなる金属原子群より選ばれる少なくとも1種の金属原子の酸化物である請求項1記載のアルコキシ化触媒。

【請求項3】 酸化物Bが、アンチモンの酸化物である請求項2記載のアルコキシ化触媒。

【請求項4】 マグネシウム化合物と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の化合物を含む混合水溶液又は水分散液と沈澱剤を混合し、触媒活性成分を共沈澱させ、得られる沈澱物を水洗・乾燥・焼成することを特徴とする請求項1記載のアルコキシ化触媒の製造方法。

【請求項5】 マグネシウム化合物が硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム及び水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の化合物が酸化アンチモンである請求項4記載のアルコキシ化触媒の製造方法。

【請求項6】 沈澱剤が、アンモニア水、又はアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩である請求項4又は5記載のアルコキシ化触媒の製造方法。

【請求項7】 沈澱剤がアルカリ金属の水酸化物である請求項6記載のアルコキシ化触媒の製造方法。

【請求項8】 酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム

2

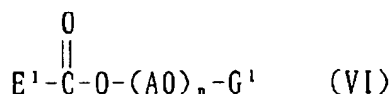
及び炭酸マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物、水酸化物又は炭酸塩とを混練・焼成することを特徴とする請求項1記載のアルコキシ化触媒の製造方法。

【請求項9】 請求項1～3のいずれかの項記載のアルコキシ化触媒の存在下、上記一般式(I)で表される基を少なくとも1個有する化合物に、炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加させることを特徴とする、上記一般式(II)で表される基を少なくとも1個有する化合物(以下、エステルアルコキシレートと言う)の製造方法。

【請求項10】 一般式(I)で表される基を少なくとも1個有する化合物がモノエステル体、ジエステル体又はトリエステル体である請求項9記載のエステルアルコキシレートの製造方法。

【請求項11】 エステルアルコキシレートが一般式(VI)で表される化合物、一般式(VII)で表される化合物又は一般式(VIII)で表される化合物である請求項10記載のエステルアルコキシレートの製造方法。

【化1】



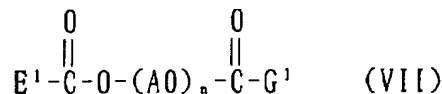
【式中、

E¹, G¹: 同一又は異なって、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基を示す。

A: 前記の意味を示し、n個のAは同一でも異なっても良い。

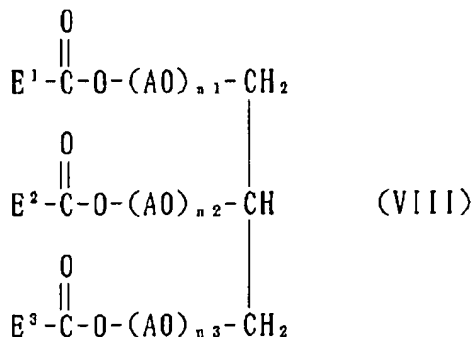
n: アルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す1～50の数である。]

【化2】



【式中、E¹, G¹, A, n: 前記の意味を示す。]

【化3】



〔式中、

E^1 : 前記の意味を示す。

E^2, E^3 : 同一又は異なって、直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ~ 21 のアルキル基又はアルケニル基を示す。

A : 前記の意味を示し、 $(n^1 + n^2 + n^3)$ 個の A は同一でも異なっても良い。

n^1, n^2, n^3 : 同一又は異なって、アルキレンオキシサイドの平均付加モル数を示す 0 ~ 50 の数である。但し、 $n^1 + n^2 + n^3 > 0$ である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エステル化合物にアルコキシ基を付加させる反応に使用される触媒、該触媒の製造方法及び該触媒を用いるエステルアルコキシレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】エステルアルコキシレート、すなわちカルボン酸のアルコキシ化エステルは、界面活性剤その他の応用分野において、その使用が知られている。このエステルアルコキシレートは、アルカリ触媒あるいは酸触媒の共存下、カルボン酸エステルにアルキレンオキシサイドを反応させても、アルキレンオキシサイドの付加重合反応が全く進行しないため、一般に、アルコールとアルキレンオキシサイドからポリオキシアルキレンアルキルエーテルを製造した後、このポリオキシアルキレンアルキルエーテルとカルボン酸とのエステル化による二段階反応が採用されている。

【0003】カルボン酸エステルとアルキレンオキシサイドの二段階反応によりエステルアルコキシレートを製造する方法としては、下記のような例がある。

1) 特公昭53-24930号：亜鉛、アルミニウム、チタン、スズ又は鉄のハロゲン化物又は有機金属化合物あるいは更にアミン化合物を組み合わせて触媒とし、アルキレンオキシサイドと有機カルボン酸エステルからエステルアルコキシレートを製造する方法。

2) 特表平4-505449号：焼結ハイドロタルサイトを触媒として、飽和又は不飽和脂肪酸アルキル($C_1 \sim C_4$)エステル、あるいはモノ水酸基置換された飽和又は不飽和脂肪酸のグリセリドをアルコキシ化させる方法。

3) 特表平6-502139号：疎水化二重層水酸化化合物、有機溶媒中又は混捏機中における二重層水酸化化合物とモノー及び／又はジカルボン酸との反応による該化合物の製造方法が示され、カルボン酸エステルのアルコキシ化触媒として使用する方法。

4) 特公平6-88944号：3価のAl、Ga、In、Tl、Co、Sc、Laイオン及び2価のMnイオンから選ばれる金属イオンの1種以上が添加された酸化マグネシウム触媒を用いて、脂肪酸アルキルエステルとアルキレンオキシサイドからエステルアルコキシレートを

製造する方法。

【0004】しかし、上記1)の方法は、触媒が反応系に溶解しつつ反応を進行させるものであり、目的物と触媒の分離が工業的に困難であった。また、上記2)~4)の方法は、高収率で目的物が得られるが、製品のアルキレンオキシサイドの付加モル数分布は必ずしも狭少範囲(Narrow Range)ではなく、目的物中に未反応カルボン酸エステルが多量存在するという問題があった。

【0005】従って、本発明が解決しようとする課題は、従来の触媒を用いては得ることのできなかったアルキレンオキシサイド付加モル数分布が狭く、未反応原料及び副生物の混入の少ないエステルアルコキシレートを高い反応速度及び高収率にて製造することができる触媒を提供すること、及びそれを使用して高品質のエステルアルコキシレートを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、極めて選択された組成を有する触媒を見出すことにより、本発明を完成した。即ち、本発明は、下記(1)~(4)に示すアルコキシ化触媒、該触媒の製造方法及び該触媒を用いるエステルアルコキシレートの製造方法を提供するものである。

【0007】(1) 下記一般式(I)で表される基を少なくとも1個有する化合物に、炭素数2~4のアルキレンオキシサイドを付加させて、一般式(II)で表される基を少なくとも1個有する化合物を製造するにあたり使用される触媒(以下、アルコキシ化触媒と言う)であって、マグネシウムの酸化物(以下、酸化物Aと言う)と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物(以下、酸化物Bと言う)とを、酸化物Aにおけるマグネシウム1原子に対し、酸化物Bにおける金属原子が0.002 ~ 0.4原子となる割合で含有するアルコキシ化触媒。

【0008】-COOR (I)

-COO(AO)_mR (II)

〔式中、

R : アルコール又はフェノールより1個の水酸基を除いた残基を示す。

A : 炭素数2~4のアルキレン基を示し、m 個のA は同一でも異なっても良い。

m : アルキレンオキシサイドの平均付加モル数を示す。〕

(2) マグネシウム化合物と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属(但し、炭素原子を除く)、第15属(但し、窒素原子を除く)からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の化合物を含む混合水溶液又は水分散液と沈澱剤を混合し、触媒活性成分を共沈澱させ、得られる沈澱物を水洗・乾燥・焼成することを特徴とする上記(1)記載のアルコキシ

ル化触媒の製造方法。

【0009】(3) 酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム及び炭酸マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属（但し、炭素原子を除く）、第15属（但し、窒素原子を除く）からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物、水酸化物又は炭酸塩とを混練・焼成することを特徴とする上記(1)記載のアルコキシル化触媒の製造方法。

【0010】(4) 上記(1)記載のアルコキシル化触媒の存在下、上記一般式(I)で表される基を少なくとも1個有する化合物に、炭素数2～4のアルキレンオキシサイドを付加させることを特徴とする、上記一般式(II)で表される基を少なくとも1個有する化合物（以下、エステルアルコキシレートと言う）の製造方法。

【0011】なお、本発明において周期律表とは、改訂4版「化学便覧」基礎編II（日本化学会編、丸善株式会社、平成5年9月30日発行）に記載の周期律表を言う。以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】〔アルコキシル化触媒〕本発明のアルコキシル化触媒は、前記酸化物Aと前記酸化物Bを含有する。酸化物Bの具体例として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、タングステン、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、アンチモン、ビスマス等の酸化物が挙げられる。触媒活性、選択性、濾過性の点より、好ましくはアンチモン、亜鉛、ニッケルの酸化物、さらに好ましくはアンチモンの酸化物が使用される。

【0013】本発明のアルコキシル化触媒において、酸化物Aにおけるマグネシウム1原子に対し、酸化物Bにおける金属原子を、0.002～0.4原子、好ましくは0.03～0.09原子の割合で使用する。酸化物Bにおける金属原子が0.002原子未満の触媒をエステルアルコキシレートの製造に使用した場合にはアルキレンオキシサイド付加反応速度が低下し、また酸化物Bにおける金属原子が0.4原子を超えた触媒をエステルアルコキシレートの製造に使用した場合には未反応の原料化合物が多量に残存し反応効率が悪くなる。なお、本発明の触媒中には本発明の効果を害しない範囲で微量の第3成分が添加されてもよい。

【0014】〔アルコキシル化触媒の製造方法〕本発明の触媒の製造方法は特に限定されず、公知の方法により調製される。例えば、それぞれの金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩、酸化物等の化合物を含む混合水溶液又は水分散液に沈澱剤を添加するか、微粉末担体の存在下、担体成分以外の触媒成分となり得る金属化合物の水溶液又は水分散液に沈澱剤を添加する共沈澱法により得られる沈澱物を水洗・乾燥・焼成する方法、あるいは微粉末担体上に担体成分以外の触媒成分と

なり得る金属化合物を水溶液又は水分散液の状態から含浸担持させた後、乾燥・焼成する方法等により調製される。共沈澱法あるいは含浸法により調製する場合、使用される金属化合物は水溶性のもの又は水分散性のものであるなら全て可能である。また、用いられる担体としては、ケイソウ土、ゼオライト、モルデナイト、モンモリロナイト、酸化スズ、酸化チタン、活性炭等が挙げられ、担体に保持される活性金属酸化物の量は10～80重量%が望ましい。

【0015】本発明の触媒の調製に用いられる共沈澱法の具体例としては、例えば、マグネシウムの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩及び酸化物より選ばれるマグネシウム化合物（好ましくは、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム又は水酸化マグネシウム）と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属（但し、炭素原子を除く）、第15属（但し、窒素原子を除く）からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の化合物（硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩又は酸化物等、好ましくは酸化アンチモン、硝酸亜鉛、硝酸ニッケル、特に好ましくは酸化アンチモン）を含む混合水溶液又は水分散液と沈澱剤を混合し、アルコキシル化触媒成分を共沈澱させ、得られる沈澱物を水洗・乾燥・焼成する方法が挙げられる。

【0016】この場合において、沈澱剤としてアンモニア、又はアルカリ金属水酸化物もしくは炭酸塩の水溶液、好ましくはアルカリ金属水酸化物の水溶液が使用される。アンモニア、又はアルカリ金属水酸化物もしくは炭酸塩は、共沈澱させようとする金属化合物に対し0.8～1.2当量倍で使用される。共沈澱反応させる場合、反応系のpHは6～11、好ましくは7～10に調整される。共沈澱反応後、水溶性塩を水洗除去後乾燥し、300～900℃、好ましくは350～600℃の範囲内で、好ましくは酸素雰囲気下又は不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）雰囲気下で焼成する。

【0017】また、本発明の触媒の調製に用いられる含浸法の具体例としては、担体と、マグネシウムの炭酸塩、水酸化物又は酸化物、及び周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属（但し、炭素原子を除く）、第15属（但し、窒素原子を除く）からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の炭酸塩、水酸化物又は酸化物を、水媒体中、混練し、乾燥後、300～900℃、好ましくは350～600℃の範囲で、好ましくは酸素雰囲気下又は不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）雰囲気下で焼成する方法等が挙げられる。

【0018】さらに、本発明にて使用されるアルコキシル化触媒の製造方法として、それぞれの金属酸化物を別々に調製し、これらを必要な割合に混合して用いることもできる。即ち、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウ

ム及び炭酸マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種と、周期律表の第4属、第6属、第8属、第9属、第10属、第12属、第14属（但し、炭素原子を除く）、第15属（但し、窒素原子を除く）からなる原子群より選ばれる少なくとも1種の原子の酸化物、水酸化物又は炭酸塩とを混練・焼成することもできる。この場合において、混練は水性媒体なしに、又は水性媒体中で行うことができる。混練温度は特に限定されないが、100℃以下が好ましい。混練方法としては、水性媒体を使用しない場合は、例えば公知のニーダー等を使用することができる。また、水性媒体を使用する場合、通常の攪拌機が使用できる。水性媒体を使用する場合、混練工程と焼成工程の間に乾燥工程を行う。

【0019】上記のような本発明のアルコキシ化触媒の製造方法の中では、共沈法が特に好ましい。

【0020】（エステルアルコキシレートの製造方法）本発明のエステルアルコキシレートの製造原料に用いられる、上記一般式（I）で表される基を少なくとも1個有する化合物としては、モノエステル体、ジエステル体、トリエステル体又はこれ以上の個数のエステル基を分子内に含有するものでも良いが、例えば、次の一般式（III）、（IV）又は（V）で表されるエステル化合物が例示される。

【0021】

【化4】

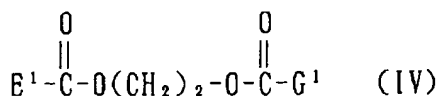


【0022】〔式中、

E^1, G^1 ：同一又は異なって、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

【0023】

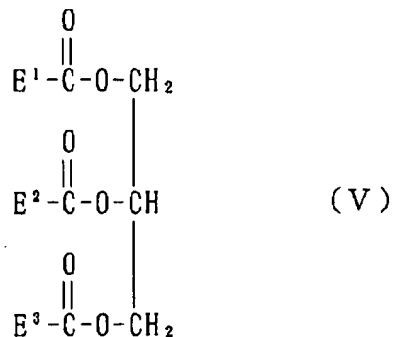
【化5】



【0024】〔式中、 E^1, G^1 ：前記の意味を示す。〕

【0025】

【化6】



【0026】〔式中、

E^1 ：前記の意味を示す。

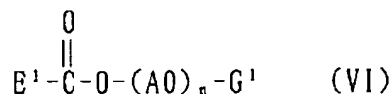
E^2, E^3 ：同一又は異なって、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕

一般式（III）で表されるエステル化合物としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、牛脂脂肪酸又はそれらの硬化脂肪酸のエステル（メチルエステル、エチルエステル等）が例示される。一般式（IV）で表されるエステル化合物としては、エチレングリコールのカプロン酸ジエステル、カプリル酸ジエステル、カプリン酸ジエステル、ラウリン酸ジエステル、ミリスチン酸ジエステル、パルミチン酸ジエステル、ステアリン酸ジエステル、オレイン酸ジエステル、ヤシ油脂肪酸ジエステル、パーム油脂肪酸ジエステル、パーム核油脂肪酸ジエステル、牛脂脂肪酸ジエステル又は前述の天然油脂由来の脂肪酸を硬化して得られる硬化脂肪酸のジエステルが例示される。一般式（V）で表されるエステル化合物としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、2-エチルヘキサン酸等の脂肪酸のトリグリセライドや、ヤシ油、パーム油、パーム核油、牛脂、豚脂又はこれらの天然油脂を硬化して得られる硬化油が例示される。

【0027】本発明によると、これらの一般式（III）、（IV）又は（V）で表されるエステル化合物にアルキレンオキシドを付加することによりアルコキシ化されて、それぞれ対応する一般式（VI）、（VII）又は（VIII）で表されるエステルアルコキシレートが得られる。

【0028】

【化7】



【0029】〔式中、

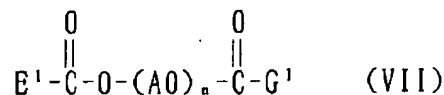
E^1, G^1 ：前記の意味を示す。

A：前記の意味を示し、n個のAは同一でも異なっても良い。

n：アルキレンオキシドの平均付加モル数を示す1～50の数である。〕

【0030】

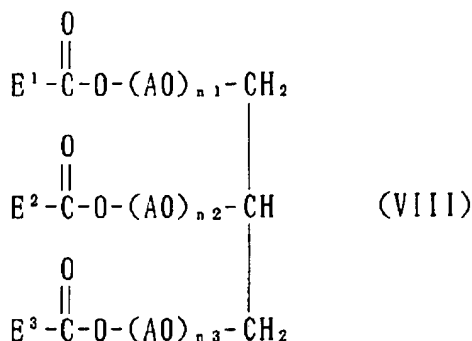
【化8】



【0031】〔式中、 $\text{E}^1, \text{G}^1, \text{A}, n$ ：前記の意味を示す。〕

【0032】

【化9】



【0033】〔式中、

$\text{E}^1, \text{E}^2, \text{E}^3$ ：前記の意味を示す。

A：前記の意味を示し、 $(n^1 + n^2 + n^3)$ 個のAは同一でも異なっているも良い。

n^1, n^2, n^3 ：同一又は異なっていて、アルキレンオキシサドの平均付加モル数を示す0～50の数である。但し、 $n^1 + n^2 + n^3 > 0$ である。〕

本発明で用いられるアルキレンオキシサドは、エステル化合物と反応してエステルアルコキシレートを生じ得るものであればどのようなものでもよいが、オキシラン環をもつエチレンオキシサド及びプロピレンオキシサド、又は両者の混合物が好ましい。

【0034】本発明のエステルアルコキシレートの製造方法の好ましい具体例としては、要すればオートクレープ等の反応器中、エステル化合物に対し0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の量のアルコキシ化触媒存在下、エステル化合物にアルキレンオキシサドを、80～230℃、好ましくは120～180℃の温度で反応させる方法が挙げられる。反応温度が80℃より低い温度では十分な反応速度が得られず、230℃よりも高いと原料及び生成物の分解を生じる。用途によっては、上記のような方法で得られた生成物をそのまま使用することも可能だが、触媒が懸濁しており、通常、濾過、遠心分離等の方法により触媒を除去してから使用する。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、例中の%は特記しない限り重量基準である。

【0036】実施例1

硝酸マグネシウム6水和物 1025.64g (4.0モル)、三酸化二アンチモン29.15g (0.1モル) 及び脱イオン水2056.8gを仕込み、90℃で2時間にわたり20%水酸化ナトリウム水溶液1600.0g (8.0モル)を滴下し、その後90℃で

10

1時間熟成した。母液を濾過で除き、沈澱を5リットルの脱イオン水で5回洗浄した。90℃で1日乾燥後、600℃で2時間焼成して、 $\text{MgO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 触媒 ($\text{Mg} : \text{Sb}$ (原子比) = 1 : 0.05)を得た。

【0037】実施例2～3

焼成温度をそれぞれ500℃ (実施例2)、350℃ (実施例3)とした以外は実施例1と同様の操作を用い、 $\text{MgO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 触媒 ($\text{Mg} : \text{Sb}$ (原子比) = 1 : 0.05)を得た。

10 【0038】比較例1

酸化マグネシウム20g (0.496モル)、硝酸アルミニウム9水和物8.81g (0.0235モル)、及び脱イオン水526gを仕込み、90℃で30分間攪拌後、蒸発乾固させた。110℃で1日乾燥後、窒素雰囲気下600℃で2時間焼成して、 $\text{MgO} - \text{Al}$ 触媒 ($\text{Mg} : \text{Al}$ (原子比) = 1 : 0.0474)を得た。

【0039】反応実施例1～3及び反応比較例1

1.5リットルのオートクレープにラウリン酸メチル193g (0.9モル)を実施例1～3及び比較例1で得られた触媒を金属酸化物として2重量%仕込み、165℃まで昇温し、同温度でエチレンオキシサド119g (2.7モル)を圧力3～5 kg/cm² Gに保ちながら導入し、反応を行った。同温度で1～3時間熟成した後、80℃に冷却し、触媒濾過を東洋濾紙製No.2を用い、内径5cmの加圧濾過器で窒素圧3 kg/cm² Gで行った。

【0040】下記の方法で測定したエチレンオキシサド付加反応速度、下記基準で評価した触媒濾過性を表1に、反応物をガスクロマトグラフィーにより測定したエチレンオキシサド付加モル数分布を図1に示した。

30 【0041】＜エチレンオキシサド付加反応速度測定法＞オートクレープ中にエチレンオキシサドを仕込み、圧力が3 kg/cm²になった時をベースとし、これにさらにエチレンオキシサドを仕込み5 kg/cm²にする。その時の仕込みエチレンオキシサド重量を測定し、次いで圧力が3 kg/cm²になるまで反応させ、その間の時間を測定する。この操作を繰り返し、目的量のエチレンオキシサドを付加させる。この仕込量と反応時間より1時間当たりのエチレンオキシサド反応量 (モル数)を計算した。

【0042】＜触媒濾過性評価基準＞

40 A：濾過時間1時間以内

B：濾過時間2～5時間

C：濾過時間5時間以上

【0043】

【表1】

		複合金属酸化物触媒	触媒焼成温度 (°C)	エチレンオキサイド 付加反応速度 (EO mol/Hr)	触媒 濾過性
反 応 実施例	1	実施例1の触媒[MgO-Sb ₂ O ₃]	600	1.54	B
	2	実施例2の触媒[MgO-Sb ₂ O ₃]	500	1.66	A
	3	実施例3の触媒[MgO-Sb ₂ O ₃]	350	1.06	B
反応比較例1		比較例1の触媒[MgO-Al]	600	1.11	B

【0044】図1から明らかなように、比較例1の触媒 10 * 1 : 0.05) を得た。
に対し、実施例3～6の触媒系では顕著にEO付加モル
数分布が狭いことがわかる。

【0045】実施例4

硝酸マグネシウム6水和物 1025.64g (4.0モル) の代わ
りに塩化マグネシウム6水和物813.20g (4.0モル) を用
いた他は実施例1と同様の操作を行い、MgO-Sb₂O₃
触媒 (Mg : Sb (原子比) = 1 : 0.05) を得た。

【0046】実施例5～6

焼成温度を 600°C の代わりに 500°C (実施例5)、400
°C (実施例6) にした他は実施例4と同様の操作を行
い、MgO-Sb₂O₃ 触媒 (Mg : Sb (原子比) =
1 : 0.05) を得た。

【0047】実施例7

硝酸マグネシウム6水和物 1025.64g (4.0モル) の代わ
りに硫酸マグネシウム7水和物985.92g (4.0モル) を用
いた他は実施例1と同様の操作を行い、MgO-Sb₂O₃
触媒 (Mg : Sb (原子比) = 1 : 0.05) を得た。

【0048】実施例8～9

焼成温度を 600°C の代わりに 500°C (実施例8)、400
°C (実施例9) にした他は実施例7と同様の操作を行
い、MgO-Sb₂O₃ 触媒 (Mg : Sb (原子比) = *

【0049】実施例10

水酸化マグネシウム233.28g (4.0モル)、三酸化ニアン
チモン 29.15g (0.1モル)、及び脱イオン水2633.4gを
仕込み、90°Cで2時間混練した後、濾過により水を除き
90°Cで1日乾燥した。500°Cで2時間焼成を行い、Mg
O-Sb₂O₃触媒 (Mg : Sb (原子比) = 1 : 0.05)
を得た。

【0050】実施例11

焼成温度を 500°C の代わりに 400°C とした他は実施例1
0と同様の操作を行い、MgO-Sb₂O₃ 触媒 (M
g : Sb (原子比) = 1 : 0.05) を得た。

【0051】反応実施例4～11

実施例4～11で得られた触媒を用い、反応実施例1と
同様の反応を行った。エチレンオキサイド付加反応速
度、触媒濾過性を評価した結果を表2に示す。なお、エ
チレンオキサイド付加反応速度、触媒濾過性は反応実施
例1と同様な基準で評価した。また、各反応濾液のガス
クロマトグラフィーにより、エチレンオキサイド付加モ
ル数分布を測定した。結果を図2～4に示す。

【0052】

【表2】

		触 媒 (調製原料)	触媒焼成 温度 (°C)	エチレンオキサイド 付加反応速度 (EO mol/Hr)	触 媒 濾過性
反 応 実施例	4	実施例4の触媒 [MgCl ₂]	600	1.64	A
	5	実施例5の触媒 [MgCl ₂]	500	0.64	A
	6	実施例6の触媒 [MgCl ₂]	400	1.08	B
	7	実施例7の触媒 [MgSO ₄]	600	1.04	B
	8	実施例8の触媒 [MgSO ₄]	500	1.32	B
	9	実施例9の触媒 [MgSO ₄]	400	1.19	A
	10	実施例10の触媒 [Mg(OH) ₂]	500	0.72	B
	11	実施例11の触媒 [Mg(OH) ₂]	400	0.38	B

【0053】表2及び図2～4からわかるように、硝酸
マグネシウム6水和物の代わりに、塩化マグネシウム6
水和物、硫酸マグネシウム7水和物、水酸化マグネシ
ウムを用いても、同様な性能の触媒を得ることができた。

【0054】実施例12

三酸化ニアンチモン 29.15g (0.1モル) の代わりに三酸
化ニアンチモン14.58g (0.05 モル) を用いた他は実施
例9と同様の操作を行い、MgO-Sb₂O₃触媒 (M
g : Sb (原子比) = 1 : 0.025) を得た。

50 【0055】比較例2～3

三酸化ニアンチモン14.58g (0.05 モル) の代わりに三酸化ニアンチモン0.146(0.0005 モル)(比較例2)、三酸化ニアンチモン291.50g (1.0モル)(比較例3)を用いた他は実施例9と同様の操作を行い、 $MgO-Sb_2O_3$ 触媒 ($Mg : Sb$ (原子比) = 1 : 0.001(比較例2)、1 : 0.5(比較例3))を得た。

【0056】反応実施例12及び反応比較例2～3

*

	触 媒 金属原子比	エチレンオキサイド 付加反応速度 (EO mol/Hr)	触 媒 濾過性	未反応ラウリン酸 割合 (%)
反応実施例 12	実施例12の触媒 $Mg : Sb = 1 : 0.025$	0.70	A	10.2
反応比較例 2	比較例2の触媒 $Mg : Sb = 1 : 0.001$	0.01>	B	—
反応比較例 3	比較例3の触媒 $Mg : Sb = 1 : 0.5$	0.11	C	45.3

【0058】実施例13～14

三酸化ニアンチモン 29.15g (0.1モル) の代わりに硝酸亜鉛6水和物 59.50g (0.2モル)(実施例13)、硝酸ニッケル6水和物 58.16g (0.2モル)(実施例14)を用い、20%水酸化ナトリウム水溶液1600.0g (8.0モル) の代わりに20%水酸化ナトリウム水溶液1680.0g (8.4モル)を用い、焼成温度を600℃の代わりに400℃にした他は実施例1と同様の操作を行い、それぞれ $MgO-ZnO$ 触媒 ($Mg : Zn$ (原子比) = 1 : 0.05) (実施例13)、 $MgO-NiO$ 触媒 ($Mg : Ni$ (原子比) = 1 : 0.05) (実施例14)を得た。

【0059】実施例15

硝酸マグネシウム6水和物 76.92g (0.3モル)、硝酸亜鉛6水和物4.46g (0.015モル)、ケイソウ土 53.24g、脱イオン水155.26gを仕込み、90℃で2時間にわたって※

*実施例12及び比較例2～3で得られた触媒を用い、反応実施例1と同様の反応を行った。反応実施例1と同様にエチレンオキサイド付加反応速度、触媒濾過性、ガスクロマトグラフィーにより求めた未反応ラウリン酸メチルの割合(%)を表3に示す。

【0057】

【表3】

※20%炭酸ナトリウム水溶液166.93g (0.315モル)を滴下した。90℃で更に1時間熟成を行った後、母液を濾過によって除き、脱イオン水1リットルで5回洗浄した。90℃で1日乾燥後、窒素雰囲気下で600℃で2時間焼成し、 $MgO-ZnO$ -ケイソウ土触媒 ($Mg : Zn$ (原子比) = 1 : 0.05)を得た。

【0060】反応実施例13～15

実施例13～15で得られた触媒を用い、反応実施例1と同様の反応を行った。反応実施例1と同様にエチレンオキサイド付加反応速度、触媒濾過性を求めた結果を表4に、エチレンオキサイド付加モル数分布を図5に示す。

【0061】

【表4】

	複合金属酸化物触媒	エチレンオキサイド 付加反応速度 (EO mol/Hr)	触 媒 濾過性
反 応 実 施 例	13 実施例13の触媒 [$MgO-ZnO$]	0.2	B
	14 実施例14の触媒 [$MgO-NiO$]	0.2	B
	15 実施例15の触媒 [$MgO-ZnO$ -ケイソウ土]	0.4	A

【0062】反応実施例16～18

実施例9の触媒を用い、エチレンオキサイド198g (4.5モル)(反応実施例16)、238g (5.4モル)(反応実施例17)、317g (7.2モル)(反応実施例18)を用いた他は反応実施例1と同様の方法で反応を行った。得られた各反応濾液のガスクロマトグラフィーにより、エチレンオキサイド付加モル数分布を測定した。結果を図6に示す。

【0063】反応実施例19

実施例9の触媒を用い、ラウリン酸メチル 193g (0.9モル)の代わりに2-エチルヘキサン酸のトリグリセライド 423.6g (0.9モル)を用いた他は反応実施例1と同様の方法で反応を行った。反応実施例1と同様にして求めたエチレンオキサイド付加反応速度は0.23 EOmol/Hrであった。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、従来むずかしかったエステル類の1段階アルコキシル化が可能であり、付加モ

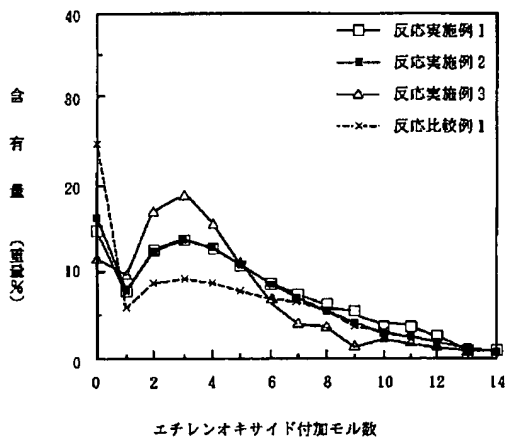
ル数分布が狭く、反応生成物中に未反応原料の少ないアルコキシレートを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

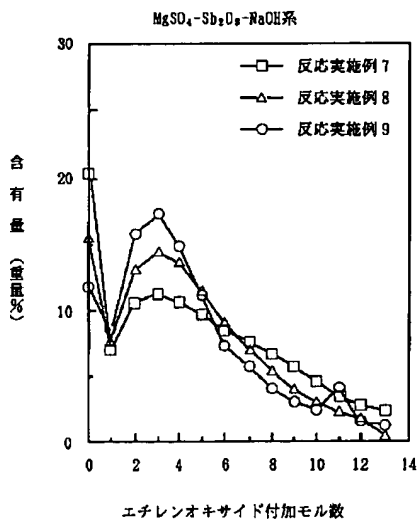
【図1】 反応実施例1～3及び反応比較例1で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

【図2】 反応実施例4～6で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

【図1】



【図3】



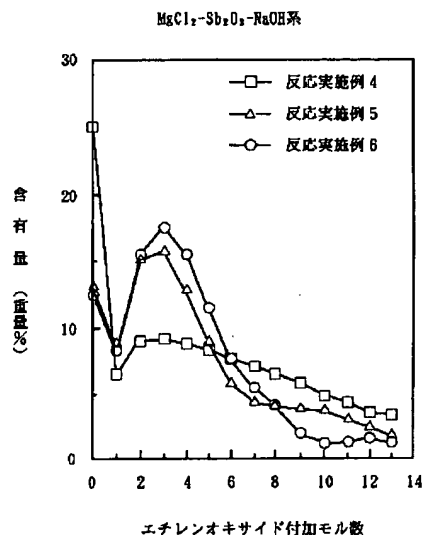
【図3】 反応実施例7～9で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

【図4】 反応実施例10～11で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

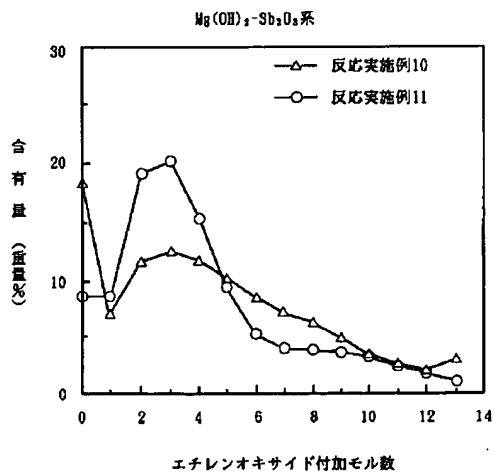
【図5】 反応実施例13～15で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

【図6】 反応実施例16～18で得られた反応生成物のエチレンオキサイド付加モル数分布を示す図である。

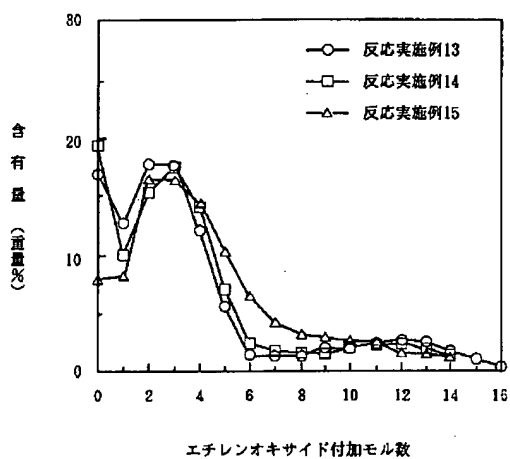
【図2】



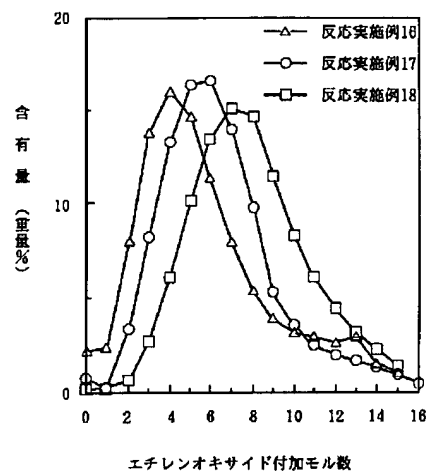
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/70			B 0 1 J 23/70	Z
	23/755			27/18	
	27/18			C 0 7 C 67/28	
C 0 7 C	67/28		9546-4H	69/24	3 2 1 Z
	69/24			B 0 1 J 23/74	

(72)発明者 河野 潤
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内